

## Neue kupferhaltige Formulierungen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide agrochemische Zusammensetzungen enthaltend

- a) mindestens ein Kupfersalz und
- 10 b) Polylysin, und/oder
- c) mindestens ein Polylysinderivat,

sowie die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus  
15 Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen.

Kupfersalze werden bereits seit langem in der Landwirtschaft zur Bekämpfung phyto-  
pathogener Pilze an Kulturpflanzen eingesetzt. Um die Wirksamkeit der Kupferbehand-  
lung von Kulturen über einen längeren Zeitraum zu garantieren, werden hierfür meist in  
20 Wasser schwer oder unlösliche anorganische Kupfersalze verwendet wie Kupferoxy-  
chlorid.

Zur Wirkungsverbesserung und Verringerung der Aufwandmenge werden dem Kupfer-  
salz häufig weitere Zusatzstoffe wie Komplexbildner zugesetzt.

25 In EP-A 39 788 werden Kupferaminsalze organischer Mono-, Di- oder Polycarbonsäu-  
ren beschrieben, wobei als Polycarbonsäuren wasserlösliche, saure Copolymere ba-  
sierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester  
verwendet werden können. In EP-A 237 946 werden Kupferaminsalze organischer  
30 wasserlöslicher, saurer Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und  
Acrylsäure- oder Methacrylsäureester offenbart.

Des weiteren ist die Verwendung von Kupfersalzen auf der Basis niedermolekularer  
organischer Carbonsäuren in öligen Formulierungen (vgl. Technisches Bulletin der  
35 Firma Complex Quimica S.A. über Complex-200) bekannt.

In WO 02/083599 werden fungizid wirkende Dünger, welche eine Kombination aus  
Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden, hydrolysierten Peptiden und Kupfersalzen wie  
z.B. Kupferhydroxid enthalten, offenbart.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung von Polylysin und/oder Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen die fungizide Wirkung verbessert bzw. eine gleichbleibende fungizide Wirkung bei verringerter Kupfer- bzw. Kupfersalzmenge bewirkt.

5

Eine weitere Steigerung der Wirkung und damit eine weitere Verringerung der Aufwandmenge wird durch Zumischen von einem oder mehreren fungiziden Wirkstoffen erreicht. Dabei wird in vielen Fällen eine synergistische Steigerung der Wirksamkeit beobachtet.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft daher fungizide agrochemische Zusammensetzungen enthaltend

- 15 a) mindestens ein Kupfersalz,
- b) Polylysin, und/oder
- c) mindestens ein Polylysinderivat, sowie
- 20 d) optional einen oder mehrere fungizide Wirkstoffe,
- e) optional ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
- f) optional mindestens eine basische Stickstoffverbindung, sowie
- 25 g) optional für die Formulierung geeignete Hilfsmittel.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen zur Verbesserung der Wirksamkeit.

30

Unter dem Begriff Kupfersalze a) sind ein- oder, vorzugsweise, zweiwertige Kupfersalze anorganischer und organischer Säuren zu verstehen, z.B. Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupferchlorid, Kupferdiammoniumchlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz, Kupferoxalat, Kupfertartrat, Kupfergluconat, Kupferglycinat, Kupferglutamat, Kupferaspartat, Kupferglutonat, Kupferadipat, Kupferpalmitat, Kupferstearat, Kupfercaprylat, Kupferdecanoat, Kupferundecylenat, Kupferneodecanoat, Kupferlinoleat, Kupferoleat, Kupferbo-

35

40

rat, Kupfermethansulfonat, Kupfersulfamat, Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid und Tri-  
kupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat. Des weiteren kommen als Kupferverbindun-  
5 gen Mischsalze mit Ammonium, Alkali- und Erdalkalimetallen in Frage. Beispiele hierfür sind Ammoniumkupfer(II)sulfat, Kupfer(II)magnesiumsulfat, Kupfer-naphthenat, Kupfer-8-chinolate und Kupfer(II)kaliumsulfat. Vorzugsweise werden Kupferoxychlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupfer(II)-acetatarsenit, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupfercarbonat, Kupferchlorid, Kupferdiammonium chlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfer-salz und Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat einge-  
15 setzt, besonders bevorzugt Kupferactetat, Kupfercarbonat, Kupferoxychlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupfer-naphthenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat.

Für feste, d.h. z.B. pulverförmige oder granuliert Formulierungen werden vorzugsweise in Wasser weitgehend unlösliche Kupfersalze wie Kupferoxychlorid oder  
25 Kupferhydroxid verwendet. Für flüssige oder disperse Formulierungen werden vorzugsweise lösliche Kupfersalze wie z.B. Kupfersulfat verwendet.

Der für die Komponente b) gewählte Begriff Polylysin bezeichnet vernetzte und unvernetzte Polymere bzw. Oligomere des Lysins mit einer mittleren Molmasse (Gewichtsmittel) von 300 bis 2.000.000 g/Mol. Bevorzugt eingesetzt wird Polylysin mit mittleren Molmassen von 500 bis 100.000 g/Mol. Besonders bevorzugt ist Polylysin mit mittleren Molmassen von 1000 bis 50.000 g/Mol. Die Aminogruppen der Lysin-Einheiten können über die  $\alpha$ - und/oder  $\epsilon$ -Position verknüpft sein. Die Polymerketten können, insbesondere bei höhermolekularem Polylysin, durch Lysin vernetzt sein, indem beide Aminogruppen einer Lysin-Einheit zur Reaktion kommen, wobei die zweite Aminogruppe mit einer weiteren Polylysinkette kondensiert ist. Vernetzungen dieser Art können in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Polylysins stattfinden.

Die Herstellung von Polylysin ist bekannt und kann z.B. nach dem in JP 97-33122 oder  
40 EP-A 256 423 beschriebenen Prozedere erfolgen. Während die Verknüpfung der Ly-

sin-Einheiten biokatalysiert selektiv über die  $\epsilon$ -Aminogruppen erreicht werden kann, kann die Kondensation auch auf thermischem Wege erfolgen, z.B. bei Temperaturen über 100°C über die  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Aminogruppen, wobei die  $\epsilon$ -Aminogruppen bevorzugt reagieren.

5

In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird unvernetztes Polylysin (Komponente b) verwendet.

Der für die Komponente c) gewählte Begriff Polylysinderivat bezeichnet vernetzte und unvernetzte Copolymere bzw. Cooligomere des Lysins mit weiteren Monomeren, die zur Umsetzung mit Lysin befähigt sind. Zu den Monomeren zählen Amine und Diamine, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Alkyldiketene, Lactone, Lactame und Aminosäuren (US 6111057 und US 6034204), sowie Derivate der Carbon- und Dicarbonsäuren in Form ihrer Säure-Ester, -Amide, -Chloride und -Anhydride, wobei auch mehrere der aufgezählten Monomere als Mischungen mit Lysin kondensiert werden können. Weiterhin als Monomere geeignet sind Isocyanate und Diisocyanate. Eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer mittleren Molmasse (Gewichtsmittel) von 300 bis 2.000.000 g/Mol. Bevorzugt eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 500 bis 100.000 g/Mol. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 1000 bis 50.000 g/Mol. Bei den Polylysinderivaten b) können die enthaltenen Lysineinheiten über die Aminogruppen in  $\alpha$ - und/oder  $\epsilon$ -Position verknüpft sein. Die Polymerketten können, insbesondere bei höhermolekularen Polylysinderivaten, durch Lysin und/oder durch die zusätzlich enthaltenen Monomere vernetzt sein, indem bei einer Vernetzung über eine Lysineinheit beide Aminogruppen des Lysins (analog wie bei Polylysin a) zur Reaktion kommen, und/oder bei einer Vernetzung über eine zusätzlich enthaltene Monomereinheit die zweite funktionelle Gruppe des Monomers mit einer weiteren Kette eines Polylysinderivats reagiert. Vernetzungen dieser Art können in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Polylysinderivats stattfinden. Bevorzugt wird unvernetztes Polylysin verwendet.

30

Polylysin b) und Polylysinderivate c) können außerdem alkoxyliert (vgl. WO 00/71601) und vernetzt (vgl. WO 00/71600) sein. Im Gegensatz zu einer möglichen Vernetzung während der Polymerisation mit z.B. Lysin, findet diese Vernetzung gezielt und im Anschluss der Polymerisation statt. Als Vernetzer eignen sich die in WO 00/71600 genannten Verbindungen, wie z.B. Bisglycidylether von Polyethylenglykol. Durch die Wahl des Vernetzertyps und des Vernetzungsgrades können viskose Lösungen bis unlösliche Gele hergestellt werden. Die Wahl des Vernetzers kann auch die Filmeigenschaften (z.B. Dehnung, Reißfestigkeit, E-Modul, Klebrigkeit, Löslichkeit) der erfindungsgemäßen, Kupfersalze enthaltenden Zusammensetzungen beeinflussen. Dies ist besonders vorteilhaft, weil somit die Freisetzung der Kupferionen sowie die Haftung

40

der Mischungen bzw. Komplexe bzw. deren Filme auf Oberflächen gesteuert werden kann.

5 In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird vernetztes Polylysin, insbesondere solches nach den in WO 00/71600 beschriebenen Verfahren erhältliches, verwendet.

10 Polylysin oder Polylysinderivate können aus Lysin in enantiomeren reiner Form, insbesondere aus dem L-Enantiomeren, oder aus dem D, L-Racemat oder einer Mischung daraus hergestellt werden. Die thermische Kondensation kann gemäß WO 00/71600 erfolgen.

15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 50 Gew.-% Polylysin und/oder Polylysinderivat. Kupfersalze machen bevorzugt 0,01 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kupfer, aus.

20 Das Gewichtsverhältnis von Kupfer zu Polylysin und/oder Polylysinderivat beträgt üblicherweise 1:100 bis 20:1 Gewichtsteile, insbesondere 1:20 bis 20:1, bevorzugt 1:7 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 3:1 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:1 Gewichtsteile.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weitere Komponenten noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff (d) enthalten; dafür kommen insbesondere die folgenden in Frage:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- 30 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyclin oder Streptomycin
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol,
- 35 • Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,

- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thia-  
bendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Tolo-  
clofos-methyl, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychi-  
noline Sulfate,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystro-  
bin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Weitere Beispiele für fungizide Wirkstoffe finden sich im Pesticide Manual, 12th Edition, London ©2000 oder im Compendium of Pesticide Common Names im Internet unter <http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>.

Vorzugsweise wird als weiterer Wirkstoff d) mindestens einer der oben genannten Gruppe möglicher fungizider Wirkstoffe eingesetzt. Besonders bevorzugt wird der Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus folgenden Wirkstoffen:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace oder Oxadixyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyclin oder Streptomycin,
- Aminderivate wie Guazatine oder Iminoctadine
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroco-  
nazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz,

- Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
  - 5 • Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Carbendazim, Cyazofamid, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Nuarimol, Pyrifenox, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil,
  - Schwefel,
  - 10 • Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Bentiavalicarb, Chlorothalonil, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Propamocarb, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychino-
  - 15 line Sulfate,
  - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-Methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin, und
  - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid,
  - 20 Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Beispiele für synergistische Mischungen enthaltend Kupfer sowie weitere fungizide Wirkstoffe aus der Klasse der Strobilurine sind z.B. in WO 97/15189 und WO 00/30450 offenbart, diese Wirkstoffkombinationen sind in den erfindungsgemäßen Zusammen-

25 setzungen besonders bevorzugt.

Beispiele für weitere besonders bevorzugte Mischungen aus Kupfer und mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sind Mischungen enthaltend

- 30 Kupfersalz(e) und Cymoxanil,
- Kupfersalz(e) und Dichlorflunaid,
- Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorflunaid,
- Kupfersalz(e) und Mancozeb,
- Kupfersalz(e), Cymoxanil und Mancozeb,
- 35 Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram,
- Kupfersalz(e) und Dimethomorph,
- Kupfersalz(e) und Hydroxyquinoline Sulfate,
- Kupfersalz(e) und Kasugamycin,
- Kupfersalz(e), Mancozeb und Schwefel,

- Kupfersalz(e) und Maneb,  
Kupfersalz(e) und Propineb,  
Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb,  
Kupfersalz(e) und Zineb,  
5 Kupfersalz(e) und Folpet,  
Kupfersalz(e) und Carbendazim,  
Kupfersalz(e) und Metalaxyl,  
Kupfersalz(e) und Metiram,  
Kupfersalz(e) und Benalaxyl,  
10 Kupfersalz(e) und Chlorothalonil,  
Kupfersalz(e) und Oxadixyl,  
Kupfersalz(e) und Zineb,  
Kupfersalz(e) und Schwefel,  
Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid,  
15 Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin,  
Kupfersalz(e) und Pyraclostrobin und  
Kupfersalz(e) und Kresoxim-Methyl.

- 20 In erfindungsgemäße Formulierungen, welche mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten, beträgt das Verhältnis des weiteren fungiziden Wirkstoff zum Kupfer bevorzugt 50:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10 (Gewichtsteile Wirkstoff:Kupfer).

- 25 Flüssige Formulierungen enthalten als weitere Komponente (e) ein Lösungsmittel, bevorzugt 0,1 bis 98 Gew.-%. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch  
30 Lösungsmittelgemische verwendet werden. Vorzugsweise verwendete Lösungsmittel sind Wasser, N-Methylpyrrolidon (NMP), Cyclohexanon und gamma-Butyrolacton. Es können auch Gemische verschiedener Lösungsmittel verwendet werden.

- 35 Zudem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich als weitere Komponente f) eine oder mehrere basische Stickstoffverbindungen enthalten, üblicherweise in 0,1 bis 80 Gew.-%, wie Ammoniak (Bildung von Kupferaminkomplexen), primäre und sekundäre Amine wie z.B. Ethylendiamin und Propylendiamin sowie basische Aminosäuren, diese bevorzugt als L-Isomere, z.B. Lysin, vorzugsweise Ammoniak.



Bevorzugt liegen die Stickstoffverbindungen in 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 6 Moläquivalenten, bezogen auf Kupfer, vor. Die Stickstoffverbindungen können auch in 1 Äquivalent, in weniger als 1 Äquivalent oder in noch geringerer Menge vorliegen. Auch höhere Mengen, wie bis zu 50 Äquivalenten sind möglich.

5

Weiterhin können die oben genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch optional weitere für die Formulierung geeigneten Hilfsmittel g) enthalten. Hierunter sind folgende Substanzklassen zu verstehen:

- 10 Oberflächenaktive Stoffe wie Netzmittel, Haftmittel oder Dispergiermittel, Antischäumungsmittel, Verdicker, Trägerstoffe, Frostschutzmittel sowie Bakterizide.

Trägerstoffe sind, insbesondere in festen Formulierungen, üblicherweise in 0,1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt in 10 bis 80 Gew.-%, enthalten. Andere Hilfsmittel sind üblicherweise in 0,1 bis 40 Gew.-% enthalten.

15

Die Bedeutung und entsprechende Verwendung der oben genannten Mittel richtet sich nach dem angestrebten Formulierungstyp, sowie nach der Natur des Wirkstoffes.

- 20 Beispiele für Verdicker (d.h. Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand) sind beispielsweise Polysaccharide bzw. organische Schichtminerale wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt).

25

Als Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

- 30 Bakterizide können zur Stabilisierung der wäßrigen Fungizid-Formulierung zugesetzt werden. Geeignete Bakterizide sind beispielsweise Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas.

Geeignete Frostschutzmittel sind z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin.

35

Beispiele für Trägerstoffe sind natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Beispiele für Emulgiermittel sind nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie nachfolgend genannt.

40

Beispiele für oberflächenaktive Stoffe sind Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitaugen und Methylcellulose.

Beispiele für Formulierungstypen sind hier emulgierbare Konzentrate (EC, EW), Suspensionen (SC), lösliche Konzentrate (SL), dispergierbaren Konzentrate (DC), Pasten, Pastillen, benetzbare Pulver, Stäube (DP) oder Granulate (GR, FG, GG, MG), die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wetable) sein können, zu nennen. Die Herstellung dieser Formulierungen sowie die dafür benötigte Technologie ist dem Fachmann bekannt (vgl. US 3,060,084, EP-A 707 445 (für flüssige Konzentrate), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, S. 8-57 und ff. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 und Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001).

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

30

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Lösung.

35

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiemittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

40

**C Emulgierbare Konzentrate (EC)**

- 15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

**D Emulsionen (EW, EO)**

- 40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

**E Suspensionen (SC, OD)**

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension.

**F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)**

- 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung.

**G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)**

- 75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung.

**2. Produkte für die Direktapplikation****H Stäube (DP)**

- 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

**I Granulate (GR, FG, GG, MG)**

0,5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden fein gemahlen und mit 95,5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

**J ULV- Lösungen (UL)**

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

20 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Alle Ausführungsformen der oben genannten fungizid wirksamen agrochemischen Zusammensetzungen werden als "erfindungsgemäße Zusammensetzungen" bezeichnet.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass man das Polylysin, das Polylysinderivat oder eine Mischung aus Polylysin und einem Polylysinderivat mit mindestens einem Kupfersalz versetzt. Dies kann in fester Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten oder in flüssiger Phase, z.B. durch Vermischen

der Komponenten in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die unter (e) erwähnten.

- 5 Bei der Herstellung in flüssiger Phase kann das Lösungsmittel nach erfolgter Herstellung entfernt werden oder als weitere Komponente (e) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verbleiben. Alternativ kann man eine feste erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem Lösungsmittel (e) auf bekannte Weise versetzen.

- 10 Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltend als weitere Komponente eine basische Stickstoffverbindung f) sowie ggf. ein Lösungsmittel (e) basiert vorzugsweise darauf, dass das Kupfersalz mit einer basischen Stickstoffverbindung f) umgesetzt bzw. gemischt wird. Das so erhaltene Umsetzungsprodukt wird mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat umgesetzt bzw. gemischt. Eine weitere bevorzugte Variante besteht darin, das Kupfersalz zunächst mit Polylysin und/oder einem
- 15 Polylysinderivat umzusetzen bzw. zu mischen und dann die basische Stickstoffverbindung zuzugeben.

Des weiteren können bei der Herstellung auch Hilfsmittel (g) zugesetzt werden.

- 20 Falls erforderlich, kann das erhaltene Endprodukt vor weiterer Verarbeitung getrocknet werden.

- Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die Lösungsmittel (e).
- 25

Erfindungsgemäße Zusammensetzung(en), welche zusätzlich mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff (d) enthalten, werden im folgenden "erfindungsgemäße Formulierung(en)" genannt.

- 30 Erfindungsgemäße Formulierungen können dadurch hergestellt werden, dass Kupfer, Polylysin und/oder mindestens ein Polylysinderivat zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt wird und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

- 35 Alternativ kann die erfindungsgemäße Formulierung dadurch hergestellt werden, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

Die Herstellung der Formulierung mit dem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit den für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln kann in fester oder flüssiger Phase erfolgen.

- 5 Des weiteren kann die erfindungsgemäße Formulierung durch Versetzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoffes erhalten werden.

- 10 Eine agrochemische Formulierung bezeichnet alle Formulierungen fungizider Wirkstoffe, welche kein Kupfer enthalten, vorzugsweise Formulierungen der als bevorzugt erwähnten fungiziden Wirkstoffe.

- 15 Erfindungsgemäße Formulierungen können auch durch Zugabe von Polylysin und/oder mindestens ein Polylysinderivat zu einer Formulierung erhalten werden, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann.

- Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, welche Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthalten, sind

20

Copper-Count-N\*, Cupromin\* (Kupferammoniumcarbonat)

Carbocob\*, Carbocop\*, Carboflow\* (Kupfercarbonat)

Acicide\*, Cudrox\*, Cuidrox\*, Blue Shield\*, Kocide\*, Spin Out\*, Hidrocop, Hidroflow\*,

Hydrocop\*, Champ\* DP, Champ\*, Formula2\*, Champinion\*, Comac Parasol\*, Cuproxide\*,

- 25 Parkens\*, Funguran-OH\*, Hermoo Koperhydroxide\*, Koicide\*, KOP\* Hydroxide, Qeusturan\*, Nu-Cop\*,

Bordelesa\*, FT-2\*, Poltiglia Caffaro\*, Bordocop\*, Bordoflow\*, Comac\* (Bordeaux Brühe)

Flo-Bordo\* (Bordeaux Brühe und Kupferhydroxid)

- 30 Chapco Cu-Nap\*, Troysan\*, Wittox C\*, Wiltz-65\* (Kupfernaphthenat)

Chem Copp\*, Chemet AGcopp 75\*, Cuprocop\*, Cuprox\*, Nordox Super 75, Oleo Nordox\*, Nordox\* S-45, Nordox\* 50, Nordox\* AgroTech, Parkenox-50, Parkens, Caocobre\*, Copper Sandoz\*, Cupra\*, Nordox\*, Ploxiram (Kupferoxid)

Coptox\*, Aviocaffaro\*, Cuporcaffaro\*, Neoram\*, Pasta Caffaro\*, Polvere Caffaro\*, Rame Caffaro\*,

- 35 Criscobre\*, COC\*, KOP\* OXY-85, CO-TOX\*, Oxicop\*, Oxycop\*, Oxiflow, Cuprarikh-35\*, Cuprarikh-50\*, Parkens\*, Cuprozin\*, Nicuran\*, Combat\*, BluDiamdond\*, TopGun\*, Recop\*, Kupoxil\*, Acicio\*, Agro-Bakir\*, Agroram\*, Blitox\*, BlueCap\*, Bluevit\*, Cobox\*, Cobre Lainco\*, Coprantol\*, Cupramar\*, Cupravit\*, Copter\*, Coupradin\*, Criscobre\*, Crystal\*, Cuprenox\*, Cuprex\*, Cuprossina\*, Cuproflow\*, Cuproxima\*, Devicop-

- per\*, Dhanucop\*, Dongoxyclorua\*, Hektas Bakir\*, Hilcopper\*, Kapper\*, Koruma Bakir\*, Micorsperse\*, Midiltipi Virfix Bakir\*, Perecopper\*, Pol-Kupritox\* (Kupferoxychlorid)  
Oxycop Dry S\*, Copro\*, Coxysul\*, CS-56\*, COCS\*, CSC\*, Oxycop\* (Kupferoxychlorid-sulfat)
- 5 Mitrol PQ\*, Oxichem\*, PQ-8\* (Kupfer-8-chinolat)  
Bouille Bordelaise RSR\*, Hektas Goztasi\*, Sulfacop\*, Sulfacob\*, Parkens\*, Triangle Brand\*, KT-19827\*, Phytan-27\*, (Kupfersulfat)  
Ramenox P.B. (Kupfersulfat und Bordeaux Brühe)  
Cuprofix\*, Disperss\*, Cuprofix\* MZ Dispers\* Basic Copper 53\*, Cop-O-Zinc 25-25\*,
- 10 Basicop\*, Basiflow\*, Tricop\*, Copper Powder\*, Flurame\*, KOP 300\*, (Kupfersulfat (basisch))  
Sultricrob\*, Sultricrop\*, Sultriflow\*, Tribaflow\*, Cuproxat\*, Flurane\*, Idorame\*, King\* (Kupfersulfat (tri-basisch))
- 15 \*Handelsname/@/TM
- Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, welche neben Kupfer noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten, sind
- 20 Idroxanil\*, Copral\*, Kuoxoate\*, Globet\*, Expert Team\* (Kupfersalz(e) und Cymoxanil)  
Bakreni Euparen\* (Kupfersalz(e) und Dichlorflunaid)  
Euparen\* Ramato Mirco CM (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorflunaid)  
Tripuprozeb Forte S\*, Cuprofix\*, Junction\*, ManKocide\*, Mantox-Forte\*, Cuprofix\* 30 (Kupfersalz(e) und Mancozeb),
- 25 Zymoman\*, Mantox\*, Oxicob-mix\* Kupfersalz(e) (Cymoxanil und Mancozeb),  
Aviso\* Cup (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram),  
Forum\* RC (Kupfersalz(e) und Dimethomorph),  
Kupfersalz(e) und Hydroxyquinolinsulfat (Sellapro\*),  
Kasumin\*-Bordeaux, New Kasuran\* (Kupfersalz(e) und Kasugamycin),
- 30 Mantox-Forte\*, Kuprosolor\* (Kupfersalz(e), Macozebe und Schwefel)  
Cuprofix\* M, Herkul\*, Cuprofix\* M (Kupfersalz(e) und Maneb),  
Cupro-Antracol\*, Antracol\* Kupfer, Antracol\* Ramato Micro, Cupro-Antracol\*, Cuprotai-fen\* (Kupfersalz(e) und Propineb),  
Antracol\* Triple (Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb),
- 35 Cupro-Phynebe\* (Kupfersalz(e) und Zineb),  
Cupror\* F, Comac\* 23-35, Macc\* F23-35, SuperMacclesfield\* F23-35, Folcoflow\*, Fol-cop\*, Nobac\*, Tepeta\*, Tepeta Combi\* (Kupfersalz(e) und Folpet)  
Saynko\* (Kupfersalz(e) und Carbendazim)  
CuMeta\*, Ridomil Gold\* Copper, Aromil Plus\*, Cure-Plus\*, Vacomil plus\*, Viroxyl\* (Kup-fersalz(e) und Metalaxyl)
- 40

Kauritritil\* (Kupfersalz(e) und Metiram)

Galben\* C, Galben\*, Tairel\* C, Vilben-C\* (Kupfersalz(e) und Benalaxyl)

Clorocaf Ramato\*, Gunner\*, Citrano\*, Optimist\* (Kupfersalz(e) und Chlorothalonil)

Sandofan\* C (Kupfersalz(e) und Oxadixyl)

5 Cuprosan\*, Vizincop\*, Zina\* (Kupfersalz(e) und Zineb)

COCS\* 15 Sulfur 25 Dust, Copper/Sulfur Flowable\*, TopCop\* With Sulfur (Kupfersalz(e) und Schwefel)

Mossoff\* (Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid)

Cuprimicin\*-500 (Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin)

10

\*Handelsname/®/TM

Bei sämtlichen oben genannten Verfahren können die resultierenden erfindungsgemäßen Formulierungen (bzw. die erfindungsgemäße Zusammensetzung und/oder agrochemi-  
15 schen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoffes) flüssig oder fest sein (z.B. EC, EW, SC, SL, DC, oder benetzbare Pulver oder wasserdispergierbare Granulate, die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wetable) sein können).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Formulierungen eignen sich zur  
20 Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Formulierungen eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

30

Die Aufwandmengen der Wirkstoffe liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2 kg/ha.

35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,1 bis 2,5 kg/100 kg Saatgut, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 kg/100 kg, insbesondere 1 bis 0,5 kg/100 kg verwendet.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an  
40 Zusammensetzung nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts.



Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,0001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg erfindungsgemäßer Kupfer-Lysin-Mischung pro Kubikmeter behandelten Materials. Die Anwendung im Holzschutz ist bevorzugt.

- 5 Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die Applikation der erfindungsgemäßen Formulierung durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 10 Hierbei kann die man entweder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung oder eine erfindungsgemäße Formulierung direkt oder nach Verdünnen mit Wasser verwenden oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung vor der Applikation auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Ma-
- 15 terialen, Pflanzen, Boden und Saatgüter mit einer handelsüblichen fungiziden Formulierung vermischen. Alternativ kann man eine kupferhaltige Formulierung, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls noch mindestens einen weiteren fungi-
- 20 ziden Wirkstoff enthalten kann, vor Applikation auf den Schadorganismus mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat versetzten. Beispiele für kupferhaltige Formulierungen, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls einen weiteren fungi-
- 25 ziden Wirkstoff enthalten kann, sind oben aufgeführten handelsüblichen kupferhaltigen Formulierungen.

Die Applikation der fungiziden Zusammensetzungen kann curativ, eradikativ oder pro-

25 tektiv erfolgen.

- 25 Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Formulierungen (oder Zusammensetzungen) für die Bekämpfung einer Vielzahl von phytopathogenen Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Ba-
- 30 nanen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Besonders vorteilhaft eignen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

35

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,

- *Hemileia vastatrix* an Kaffee
  - *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
  - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
  - *Plasmopara viticola* an Reben,
  - 5 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
  - *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
  - *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
  - *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.
- 10 Die Erfindung wird durch die nun folgenden Beispiele erläutert. Durch entsprechende Abwandlung der Ausgangsmaterialien, bzw. der Mengenverhältnisse werden weitere erfindungsgemäße Zusammensetzungen erhalten.

#### Beispiele

15

##### Beispiel 1 - Herstellung von Polylysin

- L-Lysin Monohydrat (821 g) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in einer 2,4 Liter Druckapparatur unter Stickstoffatmosphäre etwa 50 Std. auf 140° bis 155°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 5 bar anstieg. Zur Überprüfung des Reaktionsverlaufs wurde die Reaktionsphase nach ca. 16 Std. und ein zweites Mal nach ca. 8 Std. unterbrochen und je eine Probe entnommen. Hierzu wurde jeweils die Druckapparatur entspannt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einer Reaktionsphase von insgesamt ca. 50 Std. bei 140° bis 155°C wurde das Reaktionsgemisch entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 641 g Wasser versetzt und filtriert. Man erhielt ein viskoses, oranges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 49,6 Gew.-% und einem K-Wert (1% in Wasser) von 18,1.

##### Beispiel 2 – Herstellung von Polylysin

30

- L-Lysin Monohydrat (821 g, 5,0 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5 Liter Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 6 Std. auf 200°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 11,2 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Die Reaktionstemperatur wurde 0,5 Std. bei 200°C gehalten, um verbliebenes Lösungsmittel und flüchtige Produkte zu entfernen. Danach wurde das Reaktionsgemisch unter einem Druck von 20 mbar 25 min bei 200°C gerührt. Die viskose Schmelze wurde auf 115°C abgekühlt, aus der Apparatur

ausgetragen und auf 20 bis 25°C abgekühlt. Das Molekulargewicht Mw des Polymers betrug 4300 g/Mol.

### Beispiel 3 – Herstellung eines Polylysinderivates

5

L-Lysin Monohydrat (656,8 g, 4,0 Mol), Aminocaprinsäure (524,7 g, 4,0 Mol) und Natriumhypophosphit (0,1 g) wurden in eine 2,5 Liter Druckapparatur eingefüllt und mit Stickstoff überlagert. Danach wurde die Apparatur druckdicht verschlossen und 7 Std. auf 196°C erhitzt, wobei der Innendruck auf 8,2 bar anstieg. Danach wurde zur Entfernung von flüchtigen Stoffen aus dem Reaktionsgemisch langsam auf Normaldruck entspannt. Die erhaltene viskose Schmelze wurde aus der Apparatur ausgetragen und dann auf 20 bis 25°C abgekühlt. Das Molekulargewicht Mw des Polymers betrug 7400 g/Mol.

10

### 15 Beispiel 4 - Herstellung von Polylysin (vernetzt):

3000 g hergestelltes Polylysin aus Bsp. 1 (25%-ige wässrige Lösung) wurden mit 540 g 25%-igem Vernetzer (Bisglycidylether von Polyethylenglykol mit 14 Ethylenglykoleinheiten) in einem 4 Liter Rührbehälter binnen 2 Std. auf 72°C erwärmt und anschließend bei 25°C mit Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Man erhielt eine rotes, viskoses Polymer. Das Produkt wurde anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 19,8 Gew.-% verdünnt.

20

### Beispiel 5 - Herstellung der Formulierung "Polylysin"

25

In einem 500 ml Glaskolben wurden unter Rühren 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen und mit 126,5 g Wasser versetzt. Danach wurden 25,2 g einer wässrigen, 49,6 Gew.% Polylysin enthaltenden Lösung aus Bsp. 1 binnen 15 Minuten eingerührt und 1 Std. weitergerührt. Man erhielt eine dunkelblaue Dispersion mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Polymer zu Kupfer-Gewichtsverhältnis betrug 2,5.

30

### Beispiel 6 - Herstellung der Formulierung "Polylysin mit Ammoniak"

35

In einem 500 ml Glaskolben wurden unter Rühren 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen und mit 94,3 g Wasser versetzt. Danach wurden 25,2 g einer wässrigen, 49,6 Gew.% Polylysin enthaltenden Lösung aus Bsp. 1 binnen 15 Minuten eingerührt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 32,2 g 25 %iger Ammoniak zugegeben und 1 Std. weitergerührt.

Man erhielt eine schwarzblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Polymer zu Kupfer-Gewichtsverhältnis betrug 2,5.

#### Beispiel 7 - Herstellung der Formulierung "Polylysin vernetzt"

5

In einem 500 ml Glaskolben wurden unter Rühren 98,25 g einer wässrigen 20 Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen und mit 88,2 g Wasser versetzt. Danach wurden 63,1 g einer wässrigen, 19,8 Gew.% Polylysin (vernetzt) enthaltenden Lösung aus Bsp. 2 binnen 15 Minuten eingerührt und 1 Std.

10

weitergerührt. Man erhielt eine schwarzgrüne Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Polymer zu Kupfer-Gewichtsverhältnis betrug 2,5.

#### Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

15

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 1% Produkt in Wasser. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24° C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20°C und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

20

25

30

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

35

$\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und  
 $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

5 Tabelle 1

Beispiel	Cu-Konzentr. [%]	Formulierung	Wirkungsgrad
1	0,02 %	Polylysin (2% Kupfer) aus Beispiel 5	88%
2	0,02 %	Polylysin/NH <sub>3</sub> (2% Kupfer) aus Beispiel 6	95%
3	0,02 %	Polylysin vernetzt (2% Kupfer) aus Beispiel 7	88%
4	0,45 %	Funguran® (kommerzielles Kupferfungizid; 45% Kupfer)	82%
5	-	Kontrolle	0

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen, welche nur 2% Kupfer enthielten, bei gleicher Aufwandmenge eine bessere Wirkung zeigten, als die in kommerziell erhältliche Formulierung Funguran®, welche 45 % Kupfer enthält.

Anwendungsbeispiel 2 – Wirksamkeit erfindungsgemäßer Formulierungen, enthaltend Kupfer und einen weiteren fungiziden Wirkstoff, gegen *Septoria tritici*

Es wurde ein Wachstumsassay mit *Septoria tritici* als Indikatorpilz durchgeführt. Die Messung des Pilzwachstums erfolgte photometrisch über die Zunahme der Extinktion bzw. Lichtstreuung in Abhängigkeit der Myzeldichte. Die gemessenen Werte wurden in prozentuale Wachstumshemmung umgerechnet, wobei die Extinktion der unbehandelten Kontrollen 0% Hemmung und die einer abgetöteten Sporensuspension als Referenz als 100% Hemmung definiert sind.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- 5 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

10 Tabelle 2 - Einzelwirkstoffe

Bsp.	Wirkstoff	Formulierung	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wachstumshemmung [%]
5	Kontrolle (unbehandelt)		-	0
6	I Kupfer	Polylysin/NH <sub>3</sub> (Bsp.6)	1	54
			3	62
			10	54
			33	67
7	II Pyraclostrobin	-	1	57

Tabelle 3 – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
8	I + II 1 + 1 ppm 1:1	94	69
9	I + II 3 + 1 ppm 3:1	90	65
10	I + II 10 + 1 ppm 10:1	91	69
11	I + II 33 + 1 ppm 33:1	84	62

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen aufgrund des starken Synergismus erheblich besser wirksam sind, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

## Patentansprüche

1. Fungizide agrochemische Zusammensetzung enthaltend
  - a) mindestens ein Kupfersalz und
  - b) Polylysin und/oder
  - c) mindestens ein Polylysinderivat.
2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, welche als zusätzliche Komponente d) einen oder mehrere weitere fungizide Wirkstoffe enthält.
3. Zusammensetzungen nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Kupfer zu Polylysin und/oder Polylysinderivat 1:100 bis 20:1 beträgt.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das enthaltende Polylysin und/oder Polylysinderivat auf Basis L-Lysin hergestellt ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponenten
  - e) ein Lösungsmittel, und/oder
  - f) mindestens eine basische Stickstoffverbindung, und/oder
  - g) für die Formulierung geeigneten Hilfsmittelumfasst.
6. Verfahren zur Herstellung einer agrochemischen Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Polylysin, Polylysinderivat oder eine Mischung aus Polylysin und Polylysinderivaten mit mindestens einem Kupfersalz versetzt.
7. Verfahren zur Herstellung einer agrochemischen Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder



- 5
- a) Kupfersalz(e), Polylysin und/oder mindestens ein Polylysinderivat zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf an sich bekannte Art und Weise formuliert; oder
- 10
- b) eine agrochemische Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 oder 2 zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf an sich bekannte Art und Weise formuliert; oder
- 15
- c) eine agrochemische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 zusammen mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff versetzt; oder
- 20
- d) eine kupferhaltige agrochemische Zusammensetzung, welche neben Kupfersalz(en) mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthält, mit Polylysin und/oder einem Polylysinderivat versetzt.
- 25
8. Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen.
9. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine agrochemische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf den jeweiligen Schädling oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.
- 30
10. Saatgut, enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 2,5 kg/100 kg.
11. Material, insbesondere Holz, enthaltend eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Mengen von 0,0001 g bis 2 kg pro Kubikmeter.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/011586

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 IPC 7 A01N59/20 A01N37/02 A01C1/06 B27K3/22 B27K3/52  
 //(A01N59/20, 47:24, 37:46), (A01N37/02, 37:46)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N A01C B27K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96/32235 A (BAYER AG ; HEUER LUTZ (DE); JOENTGEN WINFRIED (DE); GROTH TORSTEN (DE)) 17 October 1996 (1996-10-17) page 1, lines 4-8 page 3, lines 6-12 page 23, line 16 - page 25, line 24	1-11
Y	US 5 350 735 A (KINNERSLEY ALAN M ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 1, lines 49-66 page 2, lines 39-60 column 3, lines 16,17 column 4, lines 54-59; example 11 ----- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2005

Date of mailing of the international search report

01/02/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011586

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 502 718 A (PIONEER HI BRED INT) 9 September 1992 (1992-09-09) page 2, line 54 - page 3, line 25 page 4, lines 34-41 page 17, lines 1-45 -----	1-11
Y	EP 0 254 419 A (CHISSO CORP) 27 January 1988 (1988-01-27) page 2, lines 42-47 page 3, lines 5-10; examples 1-5; tables 1,2 -----	1-11
Y	EP 0 039 788 A (BASF AG) 18 November 1981 (1981-11-18) cited in the application the whole document -----	1-11
Y	WO 02/083599 A (MADEC ALAIN ; PENN AR BED SARL (FR)) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application page 2, lines 11-19; claim 1 -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011586

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9632235	A	17-10-1996	DE 19513903 A1	17-10-1996
			AU 693681 B2	02-07-1998
			AU 5276496 A	30-10-1996
			CZ 9703200 A3	18-02-1998
			WO 9632235 A1	17-10-1996
			EP 0820370 A1	28-01-1998
			JP 11503376 T	26-03-1999
			NO 974669 A	09-10-1997
			NZ 304884 A	29-03-1999
			PL 322850 A1	16-02-1998
			SK 137297 A3	04-02-1998
			US 5874025 A	23-02-1999
US 5350735	A	27-09-1994	AU 5677494 A	24-05-1994
			BR 9307397 A	24-08-1999
			CA 2148798 A1	11-05-1994
			DE 69329071 D1	24-08-2000
			DE 69329071 T2	22-03-2001
			EP 0667742 A1	23-08-1995
			ES 2150481 T3	01-12-2000
			IL 107512 A	05-04-1998
			JP 8503199 T	09-04-1996
			JP 3523869 B2	26-04-2004
			MX 9306918 A1	31-01-1995
			PL 309003 A1	18-09-1995
			RU 2142706 C1	20-12-1999
			WO 9409628 A1	11-05-1994
			US 5593947 A	14-01-1997
			US 5580840 A	03-12-1996
			US 5661103 A	26-08-1997
			US 5861356 A	19-01-1999
			US 5854177 A	29-12-1998
			US 5783523 A	21-07-1998
			US 5814582 A	29-09-1998
			ZA 9308282 A	30-01-1995
EP 0502718	A	09-09-1992	AU 1139992 A	10-09-1992
			CA 2061862 A1	05-09-1992
			EP 0502718 A1	09-09-1992
			HU 63878 A2	28-10-1993
			JP 6228190 A	16-08-1994
			NZ 241814 A	25-11-1994
EP 0254419	A	27-01-1988	JP 63002901 A	07-01-1988
			DE 3776999 D1	09-04-1992
			EP 0254419 A2	27-01-1988
			US 4867974 A	19-09-1989
EP 0039788	A	18-11-1981	DE 3017123 A1	05-11-1981
			DE 3022432 A1	07-01-1982
			DE 3039409 A1	19-05-1982
			AT 4766 T	15-10-1983
			AU 538632 B2	23-08-1984
			AU 7001581 A	03-12-1981
			BR 8102689 A	26-01-1982
			CA 1171426 A1	24-07-1984
			DE 3161008 D1	03-11-1983
			DK 194181 A ,B,	04-11-1981

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0039788	A	EP 0039788 A2	18-11-1981
		ES 8300003 A1	01-01-1983
		GB 2077740 A , B	23-12-1981
		GR 75196 A1	13-07-1984
		HU 184955 B	28-11-1984
		IE 51149 B1	15-10-1986
		IL 62645 A	30-04-1984
		JP 1725516 C	19-01-1993
		JP 4013321 B	09-03-1992
		JP 56169694 A	26-12-1981
		KE 3432 A	17-08-1984
		MA 19132 A1	31-12-1981
		MY 46986 A	31-12-1986
		PT 72950 A , B	01-05-1981
		US 4409358 A	11-10-1983
		US 4528185 A	09-07-1985
		ZA 8102901 A	26-05-1982
		EG 15323 A	30-03-1987
WO 02083599	A	FR 2823202 A1	11-10-2002
		EP 1379481 A1	14-01-2004
		WO 02083599 A1	24-10-2002

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N59/20 A01N37/02 A01C1/06 B27K3/22 B27K3/52  
 //(A01N59/20, 47:24, 37:46), (A01N37/02, 37:46)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N A01C B27K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96/32235 A (BAYER AG ; HEUER LUTZ (DE); JOENTGEN WINFRIED (DE); GROTH TORSTEN (DE)) 17. Oktober 1996 (1996-10-17) Seite 1, Zeilen 4-8 Seite 3, Zeilen 6-12 Seite 23, Zeile 16 - Seite 25, Zeile 24	1-11
Y	US 5 350 735 A (KINNERSLEY ALAN M ET AL) 27. September 1994 (1994-09-27) Spalte 1, Zeilen 49-66 Seite 2, Zeilen 39-60 Spalte 3, Zeilen 16,17 Spalte 4, Zeilen 54-59; Beispiel 11 ----- -/-	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\*- älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\*- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 502 718 A (PIONEER HI BRED INT) 9. September 1992 (1992-09-09) Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 25 Seite 4, Zeilen 34-41 Seite 17, Zeilen 1-45	1-11
Y	EP 0 254 419 A (CHISSO CORP) 27. Januar 1988 (1988-01-27) Seite 2, Zeilen 42-47 Seite 3, Zeilen 5-10; Beispiele 1-5; Tabellen 1,2	1-11
Y	EP 0 039 788 A (BASF AG) 18. November 1981 (1981-11-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
Y	WO 02/083599 A (MADEC ALAIN ; PENN AR BED SARL (FR)) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 11-19; Anspruch 1	1-11

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9632235	A	17-10-1996	DE 19513903 A1 17-10-1996
		AU 693681 B2 02-07-1998	
		AU 5276496 A 30-10-1996	
		CZ 9703200 A3 18-02-1998	
		WO 9632235 A1 17-10-1996	
		EP 0820370 A1 28-01-1998	
		JP 11503376 T 26-03-1999	
		NO 974669 A 09-10-1997	
		NZ 304884 A 29-03-1999	
		PL 322850 A1 16-02-1998	
		SK 137297 A3 04-02-1998	
		US 5874025 A 23-02-1999	
US 5350735	A	27-09-1994	AU 5677494 A 24-05-1994
		BR 9307397 A 24-08-1999	
		CA 2148798 A1 11-05-1994	
		DE 69329071 D1 24-08-2000	
		DE 69329071 T2 22-03-2001	
		EP 0667742 A1 23-08-1995	
		ES 2150481 T3 01-12-2000	
		IL 107512 A 05-04-1998	
		JP 8503199 T 09-04-1996	
		JP 3523869 B2 26-04-2004	
		MX 9306918 A1 31-01-1995	
		PL 309003 A1 18-09-1995	
		RU 2142706 C1 20-12-1999	
		WO 9409628 A1 11-05-1994	
		US 5593947 A 14-01-1997	
		US 5580840 A 03-12-1996	
		US 5661103 A 26-08-1997	
		US 5861356 A 19-01-1999	
		US 5854177 A 29-12-1998	
		US 5783523 A 21-07-1998	
		US 5814582 A 29-09-1998	
		ZA 9308282 A 30-01-1995	
EP 0502718	A	09-09-1992	AU 1139992 A 10-09-1992
		CA 2061862 A1 05-09-1992	
		EP 0502718 A1 09-09-1992	
		HU 63878 A2 28-10-1993	
		JP 6228190 A 16-08-1994	
		NZ 241814 A 25-11-1994	
EP 0254419	A	27-01-1988	JP 63002901 A 07-01-1988
		DE 3776999 D1 09-04-1992	
		EP 0254419 A2 27-01-1988	
		US 4867974 A 19-09-1989	
EP 0039788	A	18-11-1981	DE 3017123 A1 05-11-1981
		DE 3022432 A1 07-01-1982	
		DE 3039409 A1 19-05-1982	
		AT 4766 T 15-10-1983	
		AU 538632 B2 23-08-1984	
		AU 7001581 A 03-12-1981	
		BR 8102689 A 26-01-1982	
		CA 1171426 A1 24-07-1984	
		DE 3161008 D1 03-11-1983	
		DK 194181 A ,B, 04-11-1981	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören



Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011586

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0039788 A		EP 0039788 A2	18-11-1981
		ES 8300003 A1	01-01-1983
		GB 2077740 A ,B	23-12-1981
		GR 75196 A1	13-07-1984
		HU 184955 B	28-11-1984
		IE 51149 B1	15-10-1986
		IL 62645 A	30-04-1984
		JP 1725516 C	19-01-1993
		JP 4013321 B	09-03-1992
		JP 56169694 A	26-12-1981
		KE 3432 A	17-08-1984
		MA 19132 A1	31-12-1981
		MY 46986 A	31-12-1986
		PT 72950 A ,B	01-05-1981
		US 4409358 A	11-10-1983
		US 4528185 A	09-07-1985
		ZA 8102901 A	26-05-1982
		EG 15323 A	30-03-1987
WO 02083599 A	24-10-2002	FR 2823202 A1	11-10-2002
		EP 1379481 A1	14-01-2004
		WO 02083599 A1	24-10-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**